

PURIFICATION OF PENTAFLUOROETHANE

Patent Number: JP8143486
Publication date: 1996-06-04
Inventor(s): TAKAHASHI REIJI
Applicant(s): SHOWA DENKO KK
Requested Patent: ☐ JP8143486
Application: JP19940290219
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C19/08; C07C17/386
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To accomplish the purification of pentafluoroethane through efficiently removing chloropentafluoroethane as a kind of impurities in pentafluoroethane by extractive distillation of the pentafluoroethane with an inexpensive and readily available extractant.

CONSTITUTION: The objective purification of (A) pentafluoroethane is accomplished by extractive distillation of the pentafluoroethane to remove (B) chloropentafluoroethane, a kind of impurities in the component A, with an extractant selected from 1C or 2C chlorocarbons and chlorohydrocarbons (pref. selected from among dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, trichloroethylene and perchloroethylene).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143486

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 C 19/08

17/386

識別記号

庁内整理番号

9546-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-290219

(22) 出願日 平成6年(1994)11月24日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 高橋 令二

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和

電工株式会社生産技術センター内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ペンタフルオロエタンの精製方法

(57) 【要約】

【目的】 ペンタフルオロエタンから、従来分離除去が困難とされていた不純物であるクロロペンタフルオロエタンを効率的に分離除去するペンタフルオロエタンの精製方法を得る。

【構成】 ペンタフルオロエタン中のクロロペンタフルオロエタンを、炭素数1または2の塩化炭素類または塩化炭化水素類から選ばれた抽剤を用いて抽出蒸留法により除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペンタフルオロエタン中の不純物であるクロロペンタフルオロエタンを、炭素数1または2の塩化炭素類または塩化炭化水素類から選ばれた抽剤を用いて抽出蒸留法により除去するペンタフルオロエタンの精製方法。

【請求項2】 上記の抽剤がジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンからなる群から選ばれたものである請求項1に記載のペンタフルオロエタンの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はペンタフルオロエタン（以下、「HFC-125」という）の精製方法に関するものであり、特に従来分離が困難とされていた不純物であるクロロペンタフルオロエタン（以下、「CFC-115」という）を効率的に分離除去するHFC-125の精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年になって、クロロフルオロカーボン類による成層圏のオゾン層破壊が深刻な問題として提起され、その使用が国際的に禁止されるに至った。更に、クロロジフルオロメタンなどのハイドロクロロフルオロカーボン類も、クロロフルオロカーボン類に比べればオゾン破壊係数はきわめて小さいものの、使用量が增大すればオゾン層を破壊する可能性も高まることから、その生産及び使用が規制の対象とされている。HFC-125はハイドロフルオロカーボンであってオゾン層を破壊する可能性がないので規制の対象外であり、特に空調機器や冷蔵庫などの冷媒として用いられているクロロジフルオロメタンの代替品の一つとして注目されている。

【0003】 HFC-125は一般に塩化炭素類や塩化炭化水素類の塩素原子をフッ素化させたり、塩化フッ化炭素類の塩素原子を水素化するなどの方法により製造されるが、これらのいずれの方法をとるにせよ不純物の一つとしてCFC-115が生成する。そこでCFC-115を含むこれらの不純物を工程中で分離除去する必要が生じる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般にこれら不純物の多くは蒸留法により分離が可能であるが、CFC-115はHFC-125に対する比揮発度（以下、単に「比揮発度」という）が1に近く、例えば $5 \text{ kg f/cm}^2 \text{ G}$ では1.01ないし1.02であるため、単なる蒸留法によっては分離がきわめて困難である。そこでCFC-115をHFC-125から分離する方法として、現在までにいくつかの提案がなされている。例えば、特開平5-320077号公報は、CFC-115をHFC-125との共沸組成物として濃縮分離する方法を提案している。しかしこの方法は共沸組成よりCFC-11

5が低濃度の範囲では比揮発度が1に近いために濃縮に多くの理論段数を必要とし実用化は困難である。また、例えば特開平6-92879号公報には、活性炭を用いる吸着精製方法が提案されている。この方法は特別な吸着装置を必要とするばかりでなく、活性炭の再生、廃棄物処理などに多大の経費を要する。

【0005】 蒸留法の一つである抽出蒸留法も提案されている。この方法は抽剤の存在下に蒸留を行うものであって、例えば米国特許第5087329号公報は、炭素数1~4のフッ化炭素類またはこれに水素および/または塩素が付加したものを抽剤として用いている。また、本発明らは特願平6-111702号において、標準沸点が -10°C から 100°C の範囲にあるパラフィン系炭化水素類、アルコール類、エーテル類、エステル類、またはケトン類から選ばれた抽剤を用いて抽出蒸留を行う方法を提案した。本発明者らは更に実用的な抽剤を探索した結果本発明に到達したものであって、従って本発明は実用的な抽剤を用いて効率的にCFC-115を分離するHFC-125の精製方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、炭素数1または2の塩化炭素類または塩化炭化水素類から選ばれた抽剤を用いて抽出蒸留法によりCFC-115を除去するHFC-125の精製方法を提供する。この抽剤は、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンからなる群から選ばれたものであることが好ましい。

【0007】 炭素数1または2の塩化炭素類または塩化炭化水素類から選ばれた抽剤を用いて抽出蒸留することによって、CFC-115はきわめて効率的にHFC-125から分離除去し得ることがわかった。これは抽出蒸留系における上記抽剤の存在によって、CFC-115の比揮発度が1より大となる方向または小となる方向に変化することによってもたらされる効果である。すなわち、一般に比揮発度が1の場合は気液両相の組成が同一となるため蒸留による分離は不可能である。比揮発度が1より大となれば気相のCFC-115のモル分率が液相のそれより大となり、CFC-115は気相側に濃縮され蒸留分離が可能となる。また逆に比揮発度が1より小となれば液相のCFC-115のモル分率が気相のそれより大となるため、CFC-115は液相側に濃縮され、同様に蒸留分離が可能となる。

【0008】 HFC-125、CFC-115、および本発明に用いる好ましい抽剤の標準沸点を下に示す。

HFC-125: -48.5°C

CFC-115: -38.7°C

ジクロロメタン: 40.2°C

クロロホルム: 61.2°C

四塩化炭素: 76.6°C

トリクロロエチレン: 86.9°C

パークロロエチレン：121℃

このように本発明に用いる好ましい抽剤の沸点はHFC-125、CFC-115のそれに比べて十分に高い。この沸点差は、HFC-125および/またはCFC-115とこれら抽剤との混合物から抽剤を蒸留分離することを考慮すると約30℃以上、好ましくは40℃以上であることが望まれる。本発明に抽剤として用いられる炭素数1または2の塩化炭素類または塩化炭化水素類は一般に沸点が比較的高く、上記の要求を充たしている。

【0009】本発明に用いる好ましい抽剤の例であるジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンはいずれも非引火性であるので、HFC-125の精製工場で用いる抽剤としてこの観点からもきわめて好適である。またこれらの抽剤はいずれも市場で安価かつ容易に入手し得るものであり、しかもこれらのあるものはHFC-125の製造原料でもあるので、実用性が高い抽剤と言える。

【0010】本発明に用いられる上記の抽剤の内、四塩化炭素、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンは、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを塩素含有ハロゲン化炭化水素から抽出蒸留により分離精製するに際しての抽剤としてすでに知られている（特開平4-257533号公報参照）。しかし、これらがHFC-125からCFC-115を分離除去する際の抽剤として用い得ることは従来全く示唆されていない。抽出蒸留の技術において抽剤の選定は対照となる物質系についてきわめて特異的なものであって、他の物質系に適用されたものが当の物質系についても適用できるという類推は全く不可能である。抽剤の選定は個々の物質系について実験により確認する以外に方法はない。

【0011】本発明に用い得る好ましい抽出蒸留法は、蒸留塔において供給原料の供給段より上段に抽剤を供給し蒸留する方法である。この際、抽剤が比揮発度を1よ*

*り小さくするものであれば、塔底からはCFC-115をより多く含んだHFC-125と抽剤との混合物が缶出し、塔頂から高純度のHFC-125が得られる。このような比揮発度を1より小さくする抽剤の例としては四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどを挙げることができる。

【0012】一方、抽剤が比揮発度を1より大きくするものであれば、塔頂からCFC-115をより多く含んだHFC-125が留出し、塔底からはCFC-115が除去されたHFC-125と抽剤との混合物が缶出する。この缶出物からは蒸留によって高純度のHFC-125を容易に得ることができる。このような比揮発度を1より大きくする抽剤の例としてはジクロロメタン、クロロホルムなどを挙げることができる。

【0013】蒸留塔の塔頂または塔底からHFC-125および/またはCFC-115との混合物として導出された抽剤は、HFC-125やCFC-115との沸点差が大きいため蒸留により容易に混合物から単離することができる。また、場合によっては抽剤としてそのまま循環再利用も可能である。

【0014】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明する。

（実施例1）ステンレス製のオスマー型気液平衡測定装置に、CFC-115を5重量%含んだHFC-125を供給原料として仕込み、これにそれぞれ抽剤としてジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンを添加して気液平衡関係を測定し、それぞれの抽剤が添加された場合と添加されない場合とについて比揮発度を求めた。結果を表1に示す。

【0015】

【表1】

抽剤 (標準沸点 [°C])	液相中 抽剤濃度 [重量%]	HFC-125に対する CFC-115比揮発度
なし	0	1
ジクロロメタン (40.2)	87.6	1.325
クロロホルム (61.2)	87.6	1.177
四塩化炭素 (76.6)	87.2	0.620
トリクロロエチレン (86.9)	90.3	0.859
パークロロエチレン (121)	88.3	0.561

【0016】表1の結果から、ジクロロメタン、クロロホルムの添加に際しては比揮発度が1より上昇し、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンの添加に際しては比揮発度が1より下降していることがわかる。一般に抽出蒸留においては、揮発度の差が大きいほど分離能が高くなるので、比揮発度の値によって抽出蒸留の分離能が判定できる。上記の抽剤はいずれも、CFC-115の分離除去に有効であると判定された。

【0017】（実施例2）ステンレス製のオスマー型気液平衡測定装置に、CFC-115を5重量%含んだHFC-125を仕込み、これに所定濃度になるようにパークロロエチレンを添加して気液平衡関係を測定し、それぞれの濃度における比揮発度を求めた。結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

5

6

抽剤	液相中 抽剤濃度 [重量%]	HFC-125に対する CFC-115比揮発度
なし	0	1
パークロロエチレン	22.0	0.890
パークロロエチレン	40.1	0.800
パークロロエチレン	63.5	0.710
パークロロエチレン	88.3	0.561

【0019】表2の結果から、比揮発度は液相中の抽剤濃度が増大するに伴って単調に下降し、分離能が向上していることがわかる。

【0020】(実施例3) 塔径65mm、理論段数24段のステンレス製蒸留塔を用い、圧力6.5kgf/cm²Gで、CFC-115を1重量%含んだHFC-125を供給原料として塔頂から21段の位置に2.5kg

*g/hで供給し、パークロロエチレンを抽剤として塔頂から5段の位置に4.5kg/hで供給した。還流比2で抽出蒸留を行い、塔頂より留出物を2.2kg/hで留出させ、塔底から4.8kg/hの缶出物を得た。それぞれの組成物の分析結果を表3に示す。

【0021】

【表3】

	供給原料	抽剤	留出物	缶出物
流量[kg/h]	2.5	4.5	2.2	4.8
組成[重量%]				
HFC-125	99.00		99.99	5.73
CFC-115	1.00		0.01	0.52
パークロロエチレン		100		93.75

【0022】表3の結果から明らかなように、純度99.00重量%のHFC-125供給原料から、この抽出蒸留によって純度99.99重量%の精製HFC-125が塔頂留出物として得られた。

【0023】(実施例4) 実施例3と同様な蒸留塔を用い、圧力6.5kgf/cm²Gで、CFC-115を1重量%含んだHFC-125を供給原料として塔頂から21段の位置に2.5kg/hで供給し、四塩化炭素※

※を抽剤として塔頂から5段の位置に5.0kg/hで供給した。還流比2で抽出蒸留を行い、塔頂より留出物を2.1kg/hで留出させ、塔底から5.4kg/hの缶出物を得た。それぞれの組成物の分析結果を表4に示す。

【0024】

【表4】

	供給原料	抽剤	留出物	缶出物
流量[kg/h]	2.5	5.0	2.1	5.4
組成[重量%]				
HFC-125	99.00		99.99	6.95
CFC-115	1.00		0.01	0.46
四塩化炭素		100		92.59

【0025】表4の結果から明らかなように、純度99.00重量%の供給原料から、この抽出蒸留によって純度99.99重量%の精製HFC-125が塔頂留出物として得られた。

【0026】

【発明の効果】本発明のHFC-125の精製方法は、

従来除去が困難であったCFC-115を、炭素数1または2の塩化炭素類または塩化炭化水素類から選ばれた抽剤を用いて抽出蒸留法により除去するので、安価で容易に入手できる抽剤を用い、特別な装置を要せずにきわめて効率的にHFC-125の精製が可能になる。